



## 接触水素化反応の研究

著者	長久 雄三
号	154
発行年	1967
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8890">http://hdl.handle.net/10097/8890</a>

氏 名 ( 本 籍 )	長 久 雄 三 ( 広 島 県 )
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 1 5 4 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 4 3 年 3 月 2 6 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 専 門 課 程	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 ( 博 士 課 程 ) 応 用 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	接 触 水 素 化 反 応 の 研 究
( 主 査 )	
論 文 審 査 委 員	教 授 三 井 生 喜 雄 教 授 天 笠 正 孝 教 授 徳 久 寛 教 授 山 口 格 教 授 荻 野 義 定

## 論 文 内 容 要 旨

### 1 章 緒 論

接触水素化反応における触媒選択性の本質を解明する目的で以下の研究を行なった。

### 2 章 ベンジル誘導体の接触水素化分解における触媒の立体選択性 ならびに添加物の影響

$\alpha\alpha'$ -ジメチルスチルベンオキシド(I)のシスとトランス体および2,3ジフェニルブタン-2-オール(II)のエリトロとトレオ体を種々の触媒を用いて接触還元した。

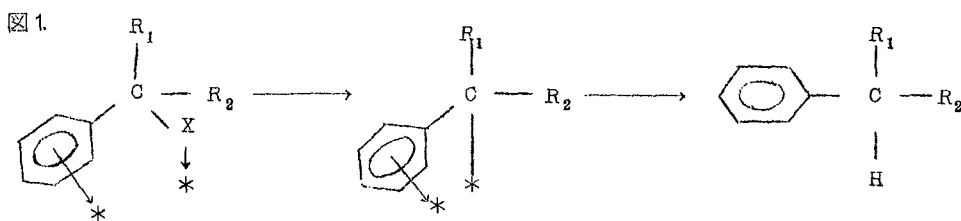
(I)および(II)ともにNi(R), Co(R), Cu(R)およびCuO・CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>触媒では立体配置を

保持した生成物を過剰に生成し、Pd および  $\text{PtO}_2$  触媒では選択的に反転生成物を生成した。  
 $\text{Rh}$  触媒ではそれらの中間程度であった。また(II)は  $\text{Cu(R)}$  および  $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$  触媒の場合  
 オレフィンをかなりの量生成した。

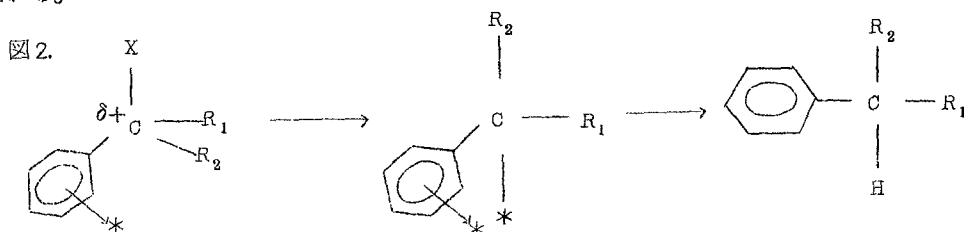
次に水酸化ナトリウムやハロゲン化アルカリなどを加えた  $\text{Ni(R)}$  でオキソド(I)およびカービ  
 ノール(II)を水素化分解したところ(II)では影響が見られなかったが、(I)では無添加の場合に比較し  
 て反転生成物の生成割合を増加した。そしてその効果は陽イオンについては  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb}$  の  
 順に、また陰イオンでは  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} \approx \text{OH}$  の順に大きく、吸着力の大きなもの程、その効果  
 も大きかった。

さてベンジル誘導体の水素化分解反応は基質と生成物の立体配置関係から立体保持反応、立体  
 反転反応およびラセミ化反応の三つに分類出来る。

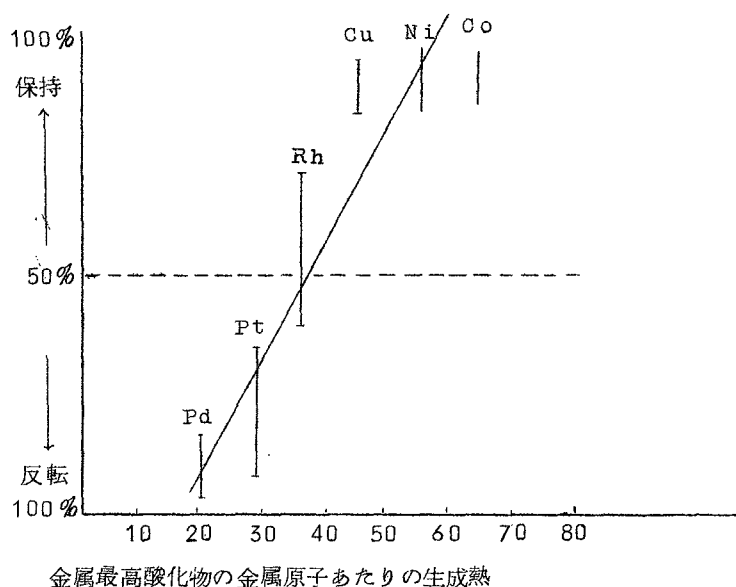
ラセミ化反応は遊離基またはカルボニウムイオンを経て起こるとされているので、立体保持ま  
 たは反転で水素化分解が起こる場合には、生成物の立体配置決定段階は今までの結合が切れなが  
 ら新しい結合を形成する、いわゆる  $\text{S}_{\text{Ni}}$  または  $\text{S}_{\text{N}}2$  型式によるものと考えられる。すなわち  
 立体保持反応では図1に示したようにフェニル基と置換基  $\text{X}$  が触媒に吸着し、 $\delta^+$  になった炭素  
 に触媒からの電子による親核攻撃が起こり、炭素—金属の結合を有するモノ吸着種を生成し、つ  
 づいてこの炭素—金属結合がプロトンにより親電子的に置換するものと推定される。



一方立体反転反応では図2に示したように置換基  $\text{X}$  を触媒の反対側に向けた状態で親核攻撃に  
 おいて立体電子的に有利な炭素— $\text{X}$  結合の背面から攻撃が起こり反転生成物を与えたものと推定  
 される。



ここで反応の方向を支配する因子として置換基 X と触媒との吸着にもとづく相互作用が考えられる。ところで金属酸化物の生成熱は金属化合物の安定度の尺度として用いることが出来るとされているので、金属酸化物の生成熱を横軸に、立体選択性を縦軸にとると図3のようになる。



すなわち、水酸基あるいはエーテル結合の酸素原子の触媒に対する化学吸着力が反応の方向を支配する主要な因子であることが推定出来る。

(I)をCu(R)および $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$ で水素化分解した場合にはかなりのオレフィンを生じた。エポキシ酸素はその構造上炭素-酸素間が切断され易いので触媒と吸着力が強い場合は一部ラジカル開裂してオレフィンを生じたものと推定される。

添加物の影響はそれが触媒に吸着することにより置換基 X と触媒とのひきあいにもとづく相互作用の大きさを減少し、それによって反応の方向に影響しているものと考えられる。

### 3章 脂肪族エチレンオキシド誘導体の水素化分解における触媒の立体選択性

$\alpha$ 位にフェニル基のような強い吸着力を有する置換基が入っていない場合にどのようなかを調べるため1, 2-ジメチルシクロペンテンオキシド(III)および1, 2-ジメチルシクロヘキセンオキシド(IV)の水素化分解を行った。

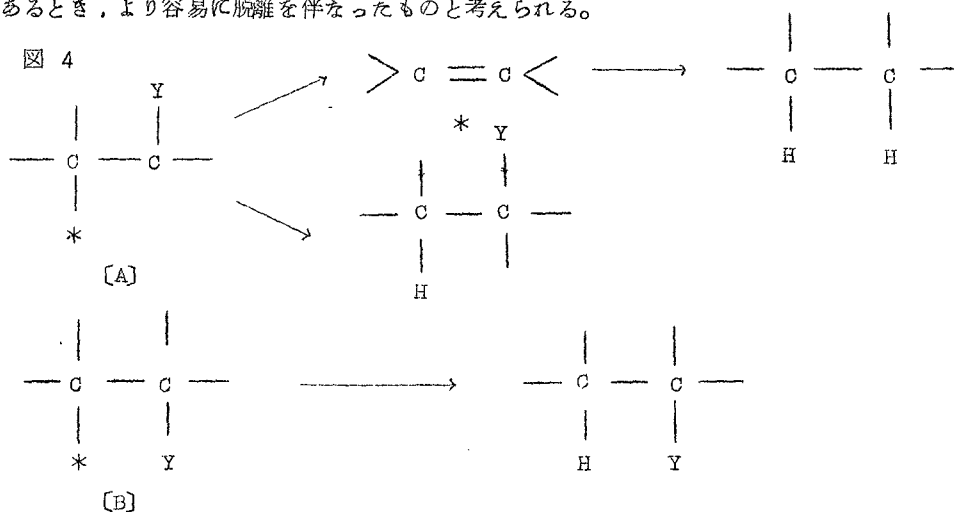
(Ⅲ)および(Ⅳ)ともにNi(R)では選択的に保持生成物であるシスオールを生成し、一方PtO<sub>2</sub>触媒では反転生成物であるトランスオールをもっとも多く生成した。そして保持生成物の各触媒による生成比はNi(R) > Rh > Pd > Pt 触媒の順位であり、α位にフェニル基を有するオキシドの場合とその順位は一致した。しかし、もっとも反転生成物を多く生成したPt触媒の場合でも、やや過剰に生成した程度で、その反転についての選択性は悪かった。このことはメチル基は立体障害として作用するからである。これに反し、フェニル基はそのπ電子によって触媒に吸着し、攻撃される炭素が触媒に近づくので、立体電子的に有利な反転反応が選択的に起こるものと考えられる。

#### 4章 1, 2—ジ置換—シクロアルカン類および2—フェニルシクロ ヘキセニル—1—アセテートの接触還元

水素化分解の機構をさらに明確にする目的でβ位に脱離可能な置換基をもつ一連の化合物の接触還元を行なった。

臭化シクロヘキシル誘導体のPd触媒による還元では、シクロヘキサンの生成比はシス—2—ブロモシクロヘキシルアセテートからよりもトランス体から多く生成した。さらに同じトランス体について比較すると1—位の置換基が—OMe 5%, —OAc 30%, —Br 100%とそれぞれシクロヘキサンを生成した。一般にE2—脱離反応では脱離する基が反対面平面になっている状態をもっとも好都合である。

炭素—臭素結合の水素化分解はPd触媒で保持生成物を過剰に生成することから以上の結果は触媒上に生成したモノ吸着種においてα位の炭素—金属結合がβ位の置換基に対してトランス位にあるとき、より容易に脱離を伴ったものと考えられる。



またモノ吸着種(A)から脱離するならばYの電子吸引性が大なるほど脱離反応は起こりやすいと考えられるが、シクロヘキサンの生成量は $-OMe < -OAc < -Br$ の順に増加しており以上の結果を支持している。

次に2-フェニルシクロヘキサニル-1-アセテート(V)の接触還元を行なったところ、同様に触媒上に生成したモノ吸着種を経ての $\beta$ -トランス脱離により水素化分解がかなり起っていることがわかった。これら本章の結果は2章および3章の機構を支持するものと思われる。

## 5章 オレフィン類の水素化の立体化学

オレフィンの水素化で、水素がシス付加したもののみならず、みかけ上トランス付加した生成物を生成する。そしてその割合は触媒によって異なる。トランス付加物の生成機構として、触媒に吸着した基質に対し水素が触媒側から付加するという説と上側から付加するとする説がある。そこで本章ではこの点を明らかにする目的で6-メチル、および2-メチル-1-フェニルシクロヘキセン(VI, VII)の接触還元を行ない、その生成物の立体配置について調べた。(VI)をNi(R)Co(R)およびPd炭触媒を用いて水素化するとき、いずれの触媒でも生成物はシス-1-フェニル-2-メチルシクロヘキサンが93~94%であり、トランス体は4~7%であった。

次にPtO<sub>2</sub>触媒を用いて水素化した場合はシス体が74~75%でありトランス体は24~25%生成した。また以上の水素化において生成物の組成は反応率により変化せず二重結合の移動したオレフィン(VII)も最大2%しかあらわれなかった。これらの結果は立体障害の小さい側から優先的に水素が付加したことを示している。そしてその効果はNi(R), Co(R)およびPd炭触媒で大きく、PtO<sub>2</sub>触媒で比較的小さいことがわかる。

週期律表第8族の1, 2列より3列目の金属の方が立体障害に鈍感であることは炭素-金属結合の長さ起因するものと思われ、白金触媒ではオレフィン水素化の遷移状態において置換基と触媒面との相互作用がもっとも小さいものと推定出来る。

次に(VII)をNi(R), Co(R)およびPd炭触媒を用いて水素化した場合はシス体は98%以上生成し、ほとんど選択的に水素がシス付加した。触媒としてPtO<sub>2</sub>を用いた場合は生成物のシス-トランス比が反応率によりことなり、水素化率20%程度まではシスおよびトランス体がだいたい等量生成したが、それ以後はほとんどトランス体は生成しなかった。したがってこの場合生成するトランス体はオレフィンの異性化-脱離-再吸着によって生成するのではなく直接生成するものと推定される。

このように、オレフィン水素化において一部は水素の直接トランス付加するものもあると推定

されるが、大部分は触媒側から付加するものと考えられる。

## 6 章 総 括

ベンジル誘導体を水素化分解するときは開裂する置換基および触媒の種類によって立体保持、反転ならびにラセミ化反応が起こった。

また置換基がエーテル結合などでは添加物によっても生成物の組成が変化した。このことから反応の方向を支配する因子は主として置換基と触媒とのひきあいにもとづく相互作用の大きさであり、添加物はこの相互作用の大きさを変えることによって反応の方向に影響しているものと考えられる。そして生成物の立体配置決定段階は親核攻撃の型式をとるものと推定した。また脂肪族オキシドについても同様であった。

次に1, 2-ジ置換シクロアルカン類やエノール誘導体の水素化分解では触媒上に生成したモノ吸着種を経ての $\beta$ -脱離により、かなり起こっていることがわかった。最後にフェニル置換オレフィンの水素添加について調べた結果、いずれの触媒でもおもに水素が触媒側から付加するが一部はトランス付加するものもあると推定した。またその立体選択性は立体効果により主として支配され、その影響の程度はNi, Co, Pdで大きく、Ptは比較的小さいことが明らかになった。

## 審 査 結 果 の 要 旨

接触水素化反応は有機化合物の還元法として重要であり、合成化学工業において広く利用されている反応である。現在徹底的水素化に関しては余り大きな問題はないが、選択的水素化について不明な点が多く、試行錯誤法で適当な触媒および反応条件が求められている状態である。これを解決するには触媒の選択性の本質が明らかにされる必要がある。これについては現在ほとんど解明されていない。本論文はこの目的で行われた水素化反応の立体化学的研究であって6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の意義、目的などについて述べている。

第2章はベンジル誘導体の接触水素化分解における触媒金属の立体選択性ならびに添加物の影響について研究したものである。その結果、解裂する置換基および触媒金属の種類により、立体配置保持、反転およびラセミ化が起こり、それらの方向は解裂する基と触媒金属との吸着にもとづく相互作用の大きさにより支配されることを明らかにした。さらに添加物はこの相互作用の大きさを变えることにより反応の方向に影響するものであることを示した。また生成物の立体配置決定段階は、触媒からの親核攻撃であって、触媒金属と炭素と結合した中間体を生成するものであることを示唆した。これらは重要な知見である。

第3章は脂肪族エチレンオキッド誘導体の接触水素化分解に関する研究であって、触媒金属の種類にもとづく選択性はベンジル誘導体と同様な傾向にあることを明らかにした。

第4章は $\beta$ 位に脱離可能な置換基をもつ、1,2-二置換シクロアルカン類およびエノルエステルなどの接触水素化についての研究であり、 $\beta$ 位置換基の解裂は触媒上に生成したモノ吸着種より $\beta$ -トランス脱離により主に起ることを明らかにし、第2章の推定を裏づけた。

第5章はフェニル置換オレフィン類の水素添加についての研究であって、シクロオレフィン類の水素化の立体選択性を支配する因子としてはCatalyst hindranceが最も大きな影響を与え、その程度はNi, Co, Pd触媒で大きく、Ptは比較的小さいことを明らかにした。

第6章は全体の総括である。

以上要するに本論文は、接触水素化反応の機構を明らかにするとともに、触媒選択性の本質解明に一知見を与えたもので触媒工学ならびに合成化学工業の発展に寄与するところ少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。